

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11106527 A

(43) Date of publication of application: 20 . 04 . 99

(51) Int Cl
C08J 5/18
B32B 27/36
B65D 65/40
C08L 67/02

(21) Application number: 09271414

(22) Date of filing: 03 . 10 . 97

(71) Applicant: MITSUI CHEM INC

(72) Inventor: KAMIYA MASAHIRO
NAKAMACHI KOJI

(54) FOOD PACKAGING MATERIAL COMPRISING
FLEXIBLE POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57) Abstract

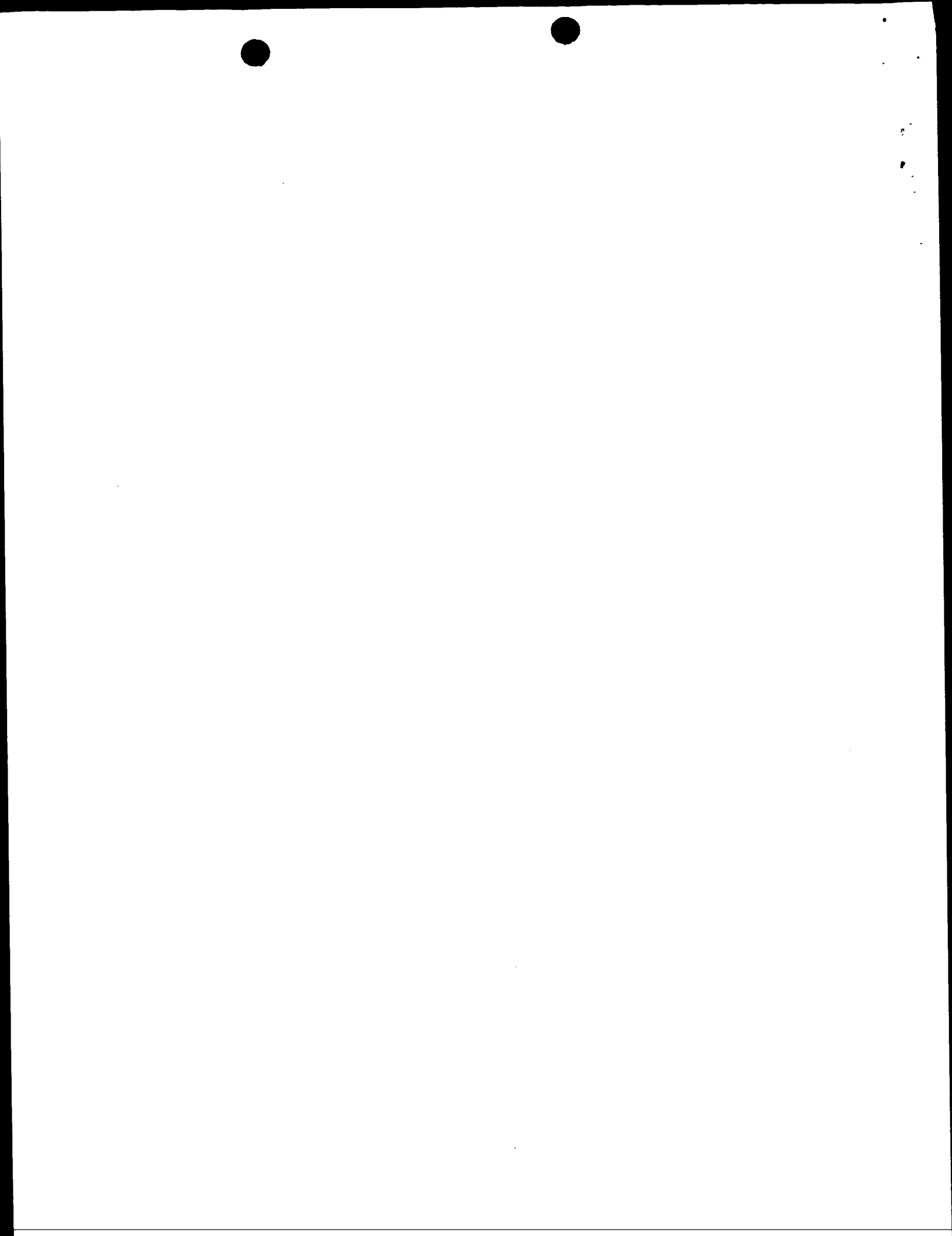
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a packaging material excellent in flexibility, flavor retentivity, and heat sealing properties by melting and kneading a polyethylene terephthalate having a specified composition and an aliphatic polyester to effect transesterification to thereby give a flexural modulus below a specified value.

SOLUTION: The polyethylene terephthalate (A) is obtained from an aromatic dicarboxylic acid containing

terephthalic acid or its ester derivative and a diol containing ethylene glycol. The aliphatic polyester (B) is obtained from a 4-12C aliphatic dicarboxylic acid and a 2-13C aliphatic glycol and has a number-average molecular weight of 2,500 to 30,000. An example of the polyester B is one obtained from sebacic acid and propylene glycol. 100 pts.wt. component A is compounded with 10-100 pts.wt. component B. It is desirable that the melting and kneading temperature is usually 250-300°C. The modulus in flexure of the pressed sheet is preferably at most 1,200 MPa.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

good
ref
get
translation



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106527

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08J 5/18	CFD		C08J 5/18	CFD
B32B 27/36			B32B 27/36	
B65D 65/40			B65D 65/40	D
C08L 67/02			C08L 67/02	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平9-271414

(22) 出願日 平成9年(1997)10月3日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 神谷昌宏

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 中町浩司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 柔軟性ポリエステル樹脂組成物からなる食品包装材

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性、耐折曲げ性、保香性、ヒートシール性に優れた柔軟性ポリエステル樹脂組成物からなる食品包装材料を提供すること。

【解決手段】 食品包装材料は、(A) ポリエチレンテレフタレート樹脂と、(B) 脂肪族ポリエステルとを、前記(A) 100重量部に対して前記(B) が10~100重量部となる割合で熔融混練し、その一部または全部をエステル交換反応させて得られ、曲げ弾性率が1200MPa以下であるポリエステル樹脂組成物からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリエチレンテレフタレートと、

(B) 脂肪族ポリエステルとを、前記(A) 100重量部に対して前記(B) が10~100重量部となる割合で熔融混練し、前記(A) および(B) の一部または全部をエステル交換反応させて得られ、曲げ弾性率が1200MPa以下であるポリエステル樹脂組成物からなることを特徴とする食品包装材。

【請求項2】 前記(A) ポリエチレンテレフタレートが、テレフタル酸またはそのエステル誘導体を含む芳香族ジカルボン酸と、エチレングリコールを含むジオールとから得られる請求項1に記載の食品包装材。

【請求項3】 前記(B) 脂肪族ポリエステルが、炭素原子数4~12の脂肪族と、炭素原子数2~13の脂肪族グリコールとから得られ、数平均分子量が2,500~30,000の範囲にある請求項1または2に記載の食品包装材。

【請求項4】 前記(B) 脂肪族ポリエステルが、下記(i) ないし(iii) から選ばれる少なくとも1種である請求項3に記載の食品包装材；

(i) セバシン酸と、プロピレングリコールとから得られるポリエステル

(ii) アジピン酸と、プロピレングリコールとから得られるポリエステル

(iii) アジピン酸と、エチレングリコールとから得られるポリエステル

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の柔軟性ポリエステル組成物からなることを特徴とする食品包装用シート。

【請求項6】 請求項1~4のいずれかに記載の柔軟性ポリエステル組成物からなることを特徴とする食品包装用フィルム。

【請求項7】 請求項1~4のいずれかに記載の柔軟性ポリエステル組成物からなる層と、基材層との積層体からなることを特徴とする食品包装用積層体。

【請求項8】 前記柔軟性ポリエステル組成物からなる層が、ヒートシール層である請求項7に記載の食品包装用積層体。

【請求項9】 前記基材が金属箔である請求項7または8に記載の食品包装用積層体。

【請求項10】 請求項1~4のいずれかに記載の柔軟性ポリエステル組成物が内壁にコーティングされてなることを特徴とする金属缶。

【請求項11】 請求項1~4のいずれかに記載の柔軟性ポリエステル組成物が内壁にコーティングされてなることを特徴とする紙バック。

【請求項12】 請求項1~4のいずれかに記載の柔軟性ポリエステル組成物からなることを特徴とするトレイ。

【請求項13】 請求項1~4のいずれかに記載の柔軟

性ポリエステル組成物からなることを特徴とするトレー用蓋。

【請求項14】 請求項1~4のいずれかに記載の柔軟性ポリエステル組成物からなることを特徴とするカップ。

【請求項15】 請求項1~4のいずれかに記載の柔軟性ポリエステル組成物からなることを特徴とするカップ用蓋。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、食品包装用材料に関し、さらに詳しくは、柔軟性、耐揮発性などに優れたポリエステル樹脂組成物からなる食品包装材に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】 レトルト食品、乳酸菌飲料、牛乳、ジュース、酒、水などの食品用の包装材は、食品内容物と内面が直接接触するため、その最内層を形成する材料は保香性、ガスバリアー性、耐油性などに優れていることが要求されている。このような包装材としては、ヒートシール性、柔軟性、耐ピンホール性などに優れたポリオレフィン類が一般的に使用されている。しかしながらポリオレフィン類は、香気成分を吸着しやすく、しかも成形時の熱分解を受けて樹脂臭を伴うことから、たとえばオレンジジュース、コーヒー、水、酒などのように、味や香りを大切に内容物には使用できない。

【0003】 ところでポリエチレンテレフタレートは、保香性、ガスバリアー性、耐油性の点で優れているため食品包装材として注目されているが、柔軟性、ヒートシール性、耐折り曲げ性に劣ることから包装材への利用が進んでいない。このような問題を解決するため、ポリエチレンテレフタレートに、柔軟性を付与する試みが種々なされている。その一例として、ポリエチレンテレフタレートそのものを改良するために、ソフトセグメントとしてドデカンジカルボン酸、アゼライン酸、ダイマー酸などを共重合する方法、またはポリテトラメチレングリコールをソフトセグメントとしたポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体とする方法などを挙げることができる。また、樹脂改質剤として、芳香族エステル系化合物、芳香族エーテル系化合物、エチレン-酢酸ビニル共重合体、オレフィンエラストマー、アイオノマー樹脂などをブレンドする方法なども提案されているが、いずれも柔軟性、保香性、ヒートシール性などが十分でない。

【0004】 このような状況のもと本発明者らは鋭意検討した結果、ポリエチレンテレフタレートと脂肪族ポリエステルとを特定の割合で熔融混練し、その一部または全部をエステル交換反応させて得られる樹脂組成物は、柔軟性、保香性、ヒートシール性、耐折り曲げ性に優れることを見出して本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、柔軟性、保香性、ヒートシール性に優れた食品包装材を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係る食品包装材は、(A) ポリエチレンテレフタレートと、(B) 脂肪族ポリエステルとを、前記(A) 100重量部に対して前記(B) が10~100重量部となる割合で熔融混練し、前記(A) および(B) の一部または全部をエステル交換反応させて得られ、曲げ弾性率が1200MPa以下であるポリエステル樹脂組成物からなることを特徴としている。

【0007】前記(A) ポリエチレンテレフタレートとしては、テレフタル酸またはそのエステル誘導体を含む芳香族ジカルボン酸と、エチレングリコールを含むジオールとから得られるポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

【0008】前記(B) 脂肪族ポリエステルとしては、炭素原子数4~12の脂肪族ジカルボン酸と、炭素原子数2~13の脂肪族グリコールとから得られ、数平均分子量が2,500~30,000の範囲にあるポリエステルが挙げられ、好ましくは、(i) セバシン酸と、プロピレングリコールとから得られるポリエステル、(ii) アジピン酸と、プロピレングリコールとから得られるポリエステル、(iii) アジピン酸と、エチレングリコールとから得られるポリエステルなどが挙げられる。

【0009】本発明に係る食品包装材には、前記柔軟性ポリエステル組成物からなるシートおよびフィルム、前記柔軟性ポリエステル組成物からなる層と、金属箔、紙などの基材層とからなる食品包装用積層体、前記柔軟性ポリエステル組成物を内壁にコーティングした金属缶および紙バック、前記柔軟性ポリエステル組成物からなるトレイおよびその蓋、カップおよびその蓋などがある。

【0010】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る食品包装材について具体的に説明する。本発明に係る食品包装材は、(A) ポリエチレンテレフタレートと、(B) 脂肪族ポリエステルとを熔融混練することにより得られる柔軟性ポリエステル組成物からなる。まず、これら各成分につ

【0011】(A) ポリエチレンテレフタレート

本発明で用いられる(A) ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル誘導体(たとえば、低級アルキルエステル、フェニルエステルなど)を含む芳香族ジカルボン酸と、エチレングリコールまたはそのエステル誘導体を含むジオールから得られる。

【0012】(A) ポリエチレンテレフタレートは、必要に応じてテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル誘導体から導かれる構成単位を15モル

%以下(芳香族ジカルボン酸から導かれる全構成単位を100モル%とする)の割合で含有していてもよい。テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル誘導体として具体的には、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸など、およびこれらのエステル誘導体が挙げられる。

【0013】また(A) ポリエチレンテレフタレートは、必要に応じてエチレングリコール以外のジオールまたはそのエステル誘導体から導かれる構成単位を15モル%以下(ジオールから導かれる全構成単位を100モル%とする)の割合で含有していてもよい。エチレングリコール以外のジオールまたはそのエステル誘導体として具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール(プロピレングリコール)、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール類、ハイドロキノン類などの芳香族ジオールなど、およびこれらのエステル誘導体が挙げられる。

【0014】さらに(A) ポリエチレンテレフタレートは、必要に応じて、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下(芳香族ジカルボン酸から導かれる構成単位とジオールから導かれる構成単位との合計を100モル%とする)の量で含んでいてもよい。

【0015】このような(A) ポリエチレンテレフタレートは、実質上線状であり、このことは該ポリエチレンテレフタレートが、o-クロロフェノールに溶解することによって確認される。

【0016】(A) ポリエチレンテレフタレートは、フェノールとテトラクロロエタンとの1:1(重量比)混合溶媒中で25℃で測定される固有粘度(IV)が、通常0.3~1.5dl/g、好ましくは0.5~1.2dl/gの範囲にあることが望ましい。

【0017】本発明で用いられる(A) ポリエチレンテレフタレートは、前記のような芳香族ジカルボン酸とジオールとから従来公知の製造方法により製造される。本発明では、このような(A) ポリエチレンテレフタレートとして、通常ペレット状で市販されている「原料ポリエチレンテレフタレート」が用いられるが、必要に応じて「回収ポリエチレンテレフタレート」が用いられてもよい。また、「原料ポリエチレンテレフタレート」と「回収ポリエチレンテレフタレート」とを任意の割合で混合して用いてもよい。

【0018】なお本明細書において、「原料ポリエチレ

ンテレフタレート」とは、ジカルボン酸とジオールとから通常ペレット状で製造された、加熱溶融状態で成形機を通過させてボトル、プリフォームなどの成形体に成形された履歴がないポリエチレンテレフタレートをいう。また「回収ポリエチレンテレフタレート」とは、このような原料ポリエチレンテレフタレートを少なくとも1回以上加熱溶融状態で成形機を通過させたポリエチレンテレフタレートをペレタイズして得られたポリエチレンテレフタレートをいう。原料ポリエチレンテレフタレートを「加熱溶融状態で成形機を通過させる」処理は、原料ポリエチレンテレフタレートからなるペレット(チップ)を加熱溶融し、プリフォーム、ボトルなどの所望形状に成形することによって行われる。

【0019】(B) 脂肪族ポリエステル

本発明で用いられる(B)脂肪族ポリエステルは、主鎖中に芳香環を含まないポリエステルであり、たとえば炭素原子数4~12の脂肪族ジカルボン酸またはそのエステル誘導体と、炭素原子数2~13の脂肪族グリコールもしくはそのエステル誘導体および/または炭素原子数4~13の脂環族グリコールもしくはそのエステル誘導体とから得られる。

【0020】炭素原子数4~12の脂肪族ジカルボン酸およびそのエステル誘導体としては、たとえばコバク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸など、およびこれらのエステル誘導体が挙げられる。

(B)脂肪族ポリエステルは、必要に応じてシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸またはそのエステル誘導体から導かれる構成単位を15モル%以下(ジカルボン酸から導かれる全構成単位を100モル%とする)の割合で含有していてもよい。

【0021】炭素原子数2~13の脂肪族グリコールとしては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコールなどが挙げられ、炭素原子数4~13の脂環族グリコールとしては、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメチロール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンなどが挙げられる。

【0022】本発明で用いられる(B)脂肪族ポリエステルとしては、たとえばポリエチレンアジベート、ポリエチレンセバケート、ポリテトラメチレンデカネート、ポリテトラメチレンアゼレート、ポリヘキサメチレンアゼレート、ポリ-ε-カプロラクトンなど、および②2種以上の脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族グリコールおよび脂環族グリコールから選ばれる1種のグリコールとから得られる脂肪族コポリエステル、②1種の脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族グリコールおよび脂環族グリコー

ルから選ばれる2種以上のグリコールとから得られる脂肪族コポリエステル、③2種以上の脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族グリコールおよび脂環族グリコールから選ばれる2種以上のグリコールとから得られる脂肪族コポリエステルなどが挙げられる。

【0023】本発明で用いられる(B)脂肪族ポリエステルとしては、アジピン酸およびセバシン酸から選ばれる少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびテトラメチレングリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコールとから得られる脂肪族ポリエステルが好ましく、特に

(i)セバシン酸と、プロピレングリコールとから得られるポリエステル、(ii)アジピン酸と、プロピレングリコールとから得られるポリエステル、(iii)アジピン酸と、エチレングリコールとから得られるポリエステルが好ましい。

【0024】本発明で用いられる(B)脂肪族ポリエステルは、従来公知の製造方法により製造される。(B)脂肪族ポリエステルの数平均分子量は、2,500~30,000、好ましくは5,000~20,000の範囲にあることが望ましい。(B)脂肪族ポリエステルの分子量が30,000を超えると、柔軟性ポリエステル樹脂組成物の透明性が低下することがある。

【0025】柔軟性ポリエステル樹脂組成物

柔軟性ポリエステル樹脂組成物は、前記(A)ポリエチレンテレフタレートと、前記(B)脂肪族ポリエステルとを、前記(A)100重量部に対し前記(B)が10~100重量部、好ましくは10~40重量部となる割合で溶融混練することにより製造することができる。溶融混練温度は通常250~300℃、好ましくは270~290℃である。

【0026】溶融混練は、公知のいかなる方法を用いてもよいが、減圧下で攪拌できる二重ラセン型攪拌翼付きの重合装置で、副生する水、アルコール、グリコールなどを13.3Pa以下の減圧にして系外に留出させながら溶融混練する方法、単軸型ないしは二軸型の押出機を用いて溶融混練する方法などを採用することができる。押出機を用いて溶融混練すると、より生産性よく柔軟性ポリエステル樹脂組成物を製造することができる。

【0027】(A)ポリエチレンテレフタレートおよび(B)脂肪族ポリエステルの溶融混練すると、前記成分の一部または全部にエステル交換反応が起き、このため柔軟性、耐揮発性に優れた軟質ポリエステル樹脂組成物が得られる。

【0028】本発明に係る柔軟性ポリエステル樹脂組成物は、後述するような方法で測定したプレスシートの曲げ弾性率が1200MPa以下、好ましくは50~1100MPa、より好ましくは100~260MPaの範囲にある。(A)ポリエチレンテレフタレートおよび

(B)脂肪族ポリエステルの単に溶融混練しただけで

は、前記のような弾性率を有する組成物は得られず、

(A) および (B) の一部または全部にエステル交換反応が起きることにより前記のような弾性率を有する組成物が得られる。

【0029】柔軟性ポリエステル樹脂組成物を製造するに際しては、ポリエステルを製造する際に通常使用されている触媒を使用してもよい。この触媒としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、カドミウム、マンガンなどの金属、およびこれらの有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物などが挙げられる。特に好ましい触媒としては、酢酸カルシウム、ジブチル錫オキサイド、テトラブチルチタネート、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンである。これらの触媒は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0030】また、熔融混練時の熱安定向上のために、ヒンダートフェノール系酸化防止剤、リン系安定剤等の各種安定剤が使用されてよい。これら安定剤の添加量は 0.05~5重量%であることが好ましい。

【0031】ヒンダートフェノール系酸化防止剤としては、たとえばトリエチレングリコールビス [3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1,6-ヘキサジオールビス [3-(3,5-ジブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3,5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフオスフォネート-ジエチルエステル、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)]メタンなどが挙げられる。

【0032】リン系安定剤としては、たとえばトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルイソデシルホスファイト、ジイソオクチルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトなどのホスファイト化合物やジステアリンペンタエリスリトール-ジホスファイト、ジオクチルペンタエリスリトール-ジホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールなどのペンタエリスリトール-ジホスファイト化合物などが挙げ

られる。

【0033】このような柔軟性ポリエステル樹脂組成物は、無味無臭であり、かつ香味成分の吸着および透過が少ないため保香性が良い。またヒートシール性、柔軟性にも優れており、他基材にコートした場合、良好な接着性とともに耐ピンホール性、耐折り曲げ性に優れている。

【0034】食品包装材

前記柔軟性ポリエステル樹脂組成物を用いた食品包装材としては、フィルム、シート、トレイおよびその蓋、カップおよびその蓋、バッグインボックスなどがある。また、前記柔軟性ポリエステル樹脂組成物と他の素材とからなる食品包装材としては、柔軟性ポリエステル樹脂組成物からなる層と、金属箔、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなどの基材層とからなる積層体(フィルム、シート)および該積層体からなるレトルトパック、柔軟性ポリエステル樹脂組成物を内壁にコートした、紙パック、金属缶などがある。なお、食品包装材料が積層体である場合には、内側(食品と接触する側)が前記柔軟性ポリエステル樹脂組成物からなる層となる。

【0035】前記フィルムの厚さは、通常5~150 μ mであり、シートの厚さは、通常150~300 μ mである。フィルムまたはシートは公知の成形法により成形することができ、たとえばインフレーション成形、Tダイ成形、カレンダー成形などの成形法により成形することができる。

【0036】紙パック、金属缶などのコート層である柔軟性ポリエステル樹脂組成物は、該組成物の調製する際の(B)脂肪族ポリエステルの量が、(A)ポリエチレンテレフタレート100重量部に対し、通常25~50重量部、好ましくは30~40重量部の割合であり、該組成物の曲げ弾性率は、通常260~50MPa、好ましくは200~100MPaである。

【0037】積層体を構成する柔軟性ポリエステル組成物は、該組成物を調製する際の(B)脂肪族ポリエステルの量が、(A)ポリエチレンテレフタレート100重量部に対し、通常20~40重量部、好ましくは25~35重量部であり、該組成物の曲げ弾性率は、通常1100~100MPa、好ましくは260~140MPaである。

【0038】トレイおよびその蓋、カップおよびおおよそその蓋などを形成する柔軟性ポリエステル組成物は、該組成物を調製する際の(B)脂肪族ポリエステルの量は、(A)ポリエチレンテレフタレート100重量部に対し、通常20~35重量部、好ましくは25~30重量部であり、該組成物の曲げ弾性率は、通常1100~140MPa、好ましくは260~200MPaである。

【0039】本発明に係る食品包装材は、開口部をヒートシールして密封する場合に、熱接着層からプラスチック

ック臭が生じることなく、食品の風味を損ねる心配がないため、ジュース、コーヒー、水、酒などの包装用として適している。また、前記柔軟性ポリエステル樹脂組成物は基本的に塩素を含有していないため、成形された包装材は、焼却処理時に塩化水素を発生しないため環境汚染問題を起こさない。

【0040】

【発明の効果】本発明に係る食品包装材は、柔軟性、ヒートシール性、保香性に優れている。また、本発明の食品包装材を形成するポリエステル樹脂組成物は塩素を含有しないため、焼却処理時に塩化水素を発生しない。

【0041】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0042】本明細書において、各種物性の測定およびシート of 作製は以下のように行われる。

(1) 固有粘度 (IV)

フェノールとテトラクロロエタンとの1:1 (重量比) 混合溶媒を用いて0.5 g/dlの試料溶液を調整し、25℃で測定した溶液粘度から算出した。

(2) 融点 (Tm)

示差熱走査型熱量計 (セイコー電子工業 (株) 製) を用いて求めた。乾燥した試料を窒素気流下、270℃で5分間熔融保持し、次いで、液体窒素を用いて100℃/分の降温速度で-150℃まで急速冷却して10分間保持した。この試料を10℃/分の昇温速度で280℃まで昇温して融点を求めた。

(3) プレスシートの成形法

乾燥した試料を、成形温度280℃のプレス成形機で、スパーサー形状100mm×100mm×1.5mmで加熱熔融し、ただちに0℃のプレス成形機に移して加圧成形することによって、急冷プレスシートを作製した。このプレスシートを曲げ弾性率、引張強度、破断点伸び率の測定に供した。

(4) 曲げ弾性率試験

プレスシートより切削して作製した幅1.27cm、長さ6.35cmの短冊状試験片を、インストロン社製引張試験機モデル4501を用いて、23℃、クロスヘッドスピード5mm/分の条件で行った。

(5) 引張強度、伸び率

インストロンデジタル制御万能材料試験機4501型を用いて、試験片形状JIS-K7113-2号、引張速度30mm/分、室温23℃で測定した。

(6) 数平均分子量

下記の条件で測定したゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析による数平均分子量 (ポリスチレン換算) を用いた。

【0043】カラム: PL gel 5μMIXD-C
7.5×300mm 2本 (ポリマーラボトリー社

製)

移動相: クロロホルム (高速液体クロマトグラフィー用、関東化学製)

流量: 1.0 ml/min

試料濃度: 0.5% クロロホルム溶液、

(7) 透明性 (ヘイズ値)

乾燥した試料を、成形温度280℃のプレス成形機で、スパーサー形状100mm×100mm×0.5mmで加熱熔融し、ただちに、0℃のプレス成形機に移して加圧成形することによって得られた急冷プレスシートのヘイズ値 (白色光の光線乱反射率) を測定し、透明性を評価した。

(8) d-リモネン吸着試験

乾燥した試料を、成形温度280℃の成形機で、スパーサー形状30mm×30mm×0.5mmで加熱熔融し、ただちに、0℃のプレス成形機に移して加圧成形することによって、急冷プレスシートを成形した。このプレスシートの重量を測定後、香氣成分であるd-リモネン100%液に浸漬し、23℃の恒温室に保存して所定時間後に取り出し、表面をサラシ木綿布で拭き、すみやかに重量を測定した。d-リモネン浸漬前後のプレスシートの重量変化から、プレスシートへのd-リモネン吸着量を算出し、重量%で表した。

(9) ヒートシール強度試験

乾燥した試料をプレス成形機により、成形温度280℃で140mm×140mm×0.1mmのスパーサー形状で加熱熔融し、ただちに、0℃のプレス成形機に移して加圧成形することによって、急冷プレスシートを成形した。このプレスシートを温度23℃、相対湿度50%の室内で1週間放置した後、20mm幅に切り出し、50μmの軟質アルミニウム2枚に挟み、さらにその上を、両面から100μmのテフロンシートで挟んだ状態で、バーシーラーにて温度170℃、190℃、220℃で、加圧力0.2MPa、5秒間の条件でヒートシールした。次いで、ヒートシール部分の幅が15mmとなるように短冊状に切り出し、T型剥離強度測定用試料とした。T型剥離強度の測定は、温度23℃、相対湿度50%の室内環境下で、チャック間距離50mm、引張速度100mm/分の条件で測定した。

【0044】実施例および比較例では、ポリエチレンテレフタレート、脂肪族ポリエステル、可塑剤などとして以下のものを用いた。

(A-1) ポリエチレンテレフタレート

テレフタル酸とエチレングリコールとから得られ、フェノールとテトラクロロエタンとの1:1 (重量比) 混合溶媒中、25℃で測定した固有粘度 (IV) が0.79 dl/gであるポリエチレンテレフタレート。

【0045】 (B-1) 脂肪族ポリエステル

反応による留出物を除去するための冷却管の付いた1000ml四つ口コルベンに、アジピン酸ジメチル34

8. 0 g、プロピレングリコール 365. 0 g および酢酸マンガ 0. 245 g (酸に対して 0. 05 モル%) を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら、220℃まで8時間かけて昇温してエステル化反応を行い、反応率97%のエステル化反応物を得た。得られたエステル化反応物 500 g、酢酸アンチモン 0. 240 g (酸に対して 0. 042 モル%) およびイルガノックス 1010TM (チバガイギー社製) 2. 5 g を二重ラセン型攪拌翼付き重合器に入れ、窒素置換した後、減圧下で回転数 4. 2 s⁻¹ で攪拌しながら 3. 5 時間かけて 235℃まで昇温し、さらに 235℃を保持しながら 133. 3 Pa の減圧下で副生するプロピレングリコールを留去しつつ 4 時間保持して、縮重合して得られた数平均分子量が 5, 030 の脂肪族ポリエステル。

【0046】 (B-2) 脂肪族ポリエステル

反応による留出物を除去するための冷却管の付いた 1000 ml 四つ口コルベンにアジピン酸ジメチル 450. 0 g、エチレングリコール 384. 8 g および酢酸マンガ 0. 317 g (酸に対して 0. 05 モル%) を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 220℃まで8時間かけて昇温してエステル化反応を行い、反応率95. 4%のエステル化反応物を得た。得られたエステル化反応物 550 g、二酸化ゲルマニウム 0. 052 g (酸に対して 0. 021 モル%) およびイルガノックス 1010TM (チバガイギー社製) 2. 75 g を二重ラセン型攪拌翼付き重合器に入れ、窒素置換した後、減圧下で回転数 4. 2 s⁻¹ で攪拌しながら 3. 5 時間かけて 235℃まで昇温し、さらに 235℃を保持しながら 133. 3 Pa の減圧下で副生するエチレングリコールを留去しつつ 4 時間保持して、縮重合して得られた数平均分子量が 5, 570 の脂肪族ポリエステル。

【0047】 ポリサイザー P-202TM (大日本インキ化学工業 (株) 製)

数平均分子量が 18, 600 である、セバシン酸とプロピレングリコールとから得られる脂肪族ポリエステル。

【0048】 ポリサイザー W-4000TM (大日本インキ化学工業 (株) 製)

粘度が 15, 000~30, 000 mPa・s である、アジピン酸系のポリエステル可塑剤。

【0049】

【実施例 1】 (A-1) ポリエチレンテレフタレート 268 g、ポリサイザー P-202TM 132 g、イルガノックス 1010TM (チバガイギー社製) 2. 0 g および二酸化ゲルマニウムを 0. 043 g を 500 ml の二重ラセン型攪拌翼付き重合器に入れ、窒素置換した後、180℃まで昇温し、13. 3 Pa 減圧下に 3 時間保持した。次いで、280℃まで 1 時間かけて昇温し、39. 9 Pa の減圧下、回転数 4. 2 s⁻¹ で 2 時間攪拌しながらエステル交換反応を行った。得られたポリエステル樹脂組成物の固有粘度 (IV) は 0. 56 dl/g であった。

【0050】 次にこのポリエステル樹脂組成物を充分乾燥後、前記したプレスシート成形法で厚さ 0. 5 mm シートを成形した。得られたシートは、曲げ弾性率が 56 MPa であり、しなやかな手触りで柔軟性に富む、やや白濁したシートであった。このシートについて各種物性を測定した結果を表 1~3 に示す。

【0051】

【実施例 2】 (A-1) ポリエチレンテレフタレート の量を 300 g、ポリサイザー P-202TM の量を 100 g としたこと以外は実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行った。得られたポリエステル樹脂組成物の固有粘度 (IV) は 0. 53 dl/g であった。

【0052】 次にこのポリエステル樹脂組成物を充分乾燥後、前記したプレスシート成形法で厚さ 0. 5 mm シートを成形した。得られたシートは、曲げ弾性率が 161 MPa であり、透明な柔軟性に富むシートであった。このシートについて各種物性を測定した。結果を表 1~3 に示す。

【0053】

【実施例 3】 (A-1) ポリエチレンテレフタレート 268 g、(B-1) 脂肪族ポリエステル 132 g、イルガノックス 1010TM (チバガイギー社製) 2. 0 g および二酸化ゲルマニウム 0. 043 g を 500 ml の二重ラセン型攪拌翼付き重合器に入れ、窒素置換した後、180℃まで昇温し、1. 3 Pa 減圧下に 3 時間保持した。次いで、280℃まで 1 時間かけて昇温し、13. 3 Pa 減圧下、回転数 4. 2 s⁻¹ で 2 時間攪拌しながらエステル交換反応を行った。得られたポリエステル樹脂組成物の固有粘度 (IV) は 0. 58 dl/g であった。

【0054】 次にこのポリエステル樹脂組成物を充分乾燥後、前記したプレスシート成形法で厚さ 0. 5 mm シートを成形した。得られたシートは、曲げ弾性率が 61 MPa であり、しなやかな手触りで、透明な柔軟性に富むシートであった。このシートについて各種物性を測定した。結果を表 1~3 に示す。

【0055】

【実施例 4】 ポリサイザー P-202TM に代えて、(B-2) 脂肪族ポリエステルを用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行った。得られたポリエステル樹脂組成物の固有粘度 (IV) は 0. 57 dl/g であった。

【0056】 次にこのポリエステル樹脂組成物を充分乾燥後、前記したプレスシート成形法で厚さ 0. 5 mm シートは成形した。得られたシートは、曲げ弾性率が 68 MPa であり、しなやかな手触りで、透明で柔軟性に富むものであった。このシートについて各種物性を測定した結果を表 1~3 に示す。

【0057】

【比較例 1】 (A-1) ポリエチレンテレフタレート を充分乾燥後、前記したプレスシート成形法で厚さ 0. 5 mm

mのシートを成形した。得られたシートについて各種物性を測定した。結果を表1に示す。

【0058】

【比較例2】ポリサイザー P-202[®]に代えて、ポリサイザー W-4000[®]を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエステル交換反応を行った。得られたポリエステル樹脂組成物の固有粘度 (IV) は0.36 dl/gであった。このポリエステル樹脂組成物のプレスシート成形物は非常に脆く、試験片の作製ができなかった。結晶融解温度を表1に示す。

【0059】

【比較例3】(A-1) ポリエチレンテレフタレート 268 g、フタル酸ジオクチル (和光純薬工業 (株) 製、試薬1級) 132 g、イルガノックス1010[®] (チバガイギー社製) 2.0 gおよび二酸化ゲルマニウム 0.043 gを500 mlの二重ラセン型攪拌翼付き重合器に入れ、窒素置換した後、280℃まで1時間かけて昇温し、回転数4.2 s⁻¹で2時間攪拌し、次いで、39.9 Paで1時間保持しながらエステル交換反応を行った。得られたポリエステル樹脂組成物の固有粘度 (IV) は0.32 dl/gであった。このポリエステル樹脂組成物のプレスシート成形物は非常に脆く、試験片の

表 1

	固有粘度 IV (dl/g)	結晶融解 温度 (℃)	透明性 ヘイズ (%)	引張強 度 (MPa)	引張断 伸び (%)	曲げ弾性 率 (MPa)
比較例1	0.79	254	11	50	426	2468
実施例1	0.56	231	56	16	656	56
実施例2	0.53	211	23	27	731	161
実施例3	0.58	168	13	22	932	61
実施例4	0.57	179	18	21	883	68
比較例2	0.36	250	—	—	—	—
比較例3	0.32	251	—	—	—	—
比較例5	1.43	211	不透明	32	995	147

【0063】

【表2】

表 2

	d-リモネン吸着量 (重量%)		
	1日後	7日後	14日後
実施例1	2.09	4.31	4.61
実施例2	1.72	2.11	3.11
実施例3	1.71	2.51	2.65
実施例4	1.21	1.41	1.65
比較例4	13.31	13.46	13.50

【0064】

作製ができなかった。結晶融解温度を表1に示す。

【0060】

【比較例4】MFRが3.7 g/10分、密度が0.923 g/cm³、吸熱ピーク温度が110℃である低密度ポリエチレンを用いて、成形温度160℃で30 mm×30 mm×0.5 mmの形状の急冷プレスシートを成形し、重量を測定後、d-リモネンの吸着試験の評価を行った。結果を表2に示す。また、成形温度180℃で140 mm×140 mm×0.1 mmの形状の急冷プレスシートを成形し、ヒートシール強度を評価した。結果を表3に記す。

【0061】

【比較例5】ポリブチレンテレフタレートとポリエーテルとのブロック共重合体 [ハイトレル5526[®]、東レ・デュポン (株) 製、固有粘度 (IV) : 1.433 dl/g] を充分乾燥後、前記したプレスシート成形法で厚さ0.5 mmシートを成形した。得られたシートは、曲げ弾性率が147 MPaであり、柔軟な不透明なシートであった。上記共重合体およびシートについて各種物性を測定した結果を表1、表3に示す。

【0062】

【表1】

【表3】

表 3

	ヒートシール強度 (N/15mm)		
	170℃*1	190℃*1	220℃*1
実施例1	2.10	2.54	5.43
実施例2	3.22	3.95	7.55
実施例3	7.15	8.91	11.25
実施例4	30.41	31.88	31.39
比較例4	0.10	0.29	0.39
比較例5	接着せず	1.96	4.91

*1: ヒートシール温度

JP 111 06527 A

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the food packing material which consists of a polyester resin constituent excellent in flexibility, volatility-proof, etc. in more detail about the charge of food packing material.

[0002]

Background of the Invention] It is required that the material in which the packing material of food grades, such as a pouch-packed food, a lactic acid bacteria beverage, cow's milk, juice, alcohol, and water, forms the innermost layer in order that food contents and an inside may contact directly should be excellent in a smell retaining property, gas barrier nature, oil resistance, etc. Generally as such a packing material, the polyolefines which are excellent in heat-sealing nature, flexibility, pinhole-proof nature, etc. are used. However, polyolefines are easy to adsorb an aroma component and it cannot be used for the contents which value [scent / the taste or], for example like orange juice, coffee, water, and alcohol from moreover being accompanied by the resin smell in response to the pyrolysis at the time of fabrication.

[0003] By the way, although it is observed as food packing material since the polyethylene terephthalate is excellent in respect of a smell retaining property, gas barrier nature, and oil resistance, since it is inferior to flexibility, heat-sealing nature, and bending-proof nature, use to a packing material is not progressing. In order to solve such a problem, the attempt which gives flexibility to a polyethylene terephthalate is made variously. As the example, in order to improve the polyethylene terephthalate itself, the method of copolymerizing a dodecane dicarboxylic acid, an azelaic acid, a dimer acid, etc. as a soft segment or the method of making it into the polyester-polyether block copolymer which used the polytetramethylene glycol as the soft segment can be mentioned. Moreover, although the method of blending an aromatic ester system compound, an aromatic ether system compound, an ethylene vinylacetate copolymer, an olefin elastomer, an ionomer resin, etc. is proposed as a resin modifier, neither has flexibility, a smell retaining property, enough heat-sealing nature, etc.

[0004] As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly also as such a situation, the resin constituent which carries out melting kneading of a polyethylene terephthalate and the aliphatic polyester at a specific rate, is made to carry out the ester exchange reaction of the part or all, and is obtained finds out excelling in flexibility, a smell retaining property, heat-sealing nature, and bending-proof nature, and came to complete this invention.

[0005]

[Objects of the Invention] this invention is made in view of the above conventional technology, and aims at offering the food packing material excellent in flexibility, a smell retaining property, and heat-sealing nature.

[0006]

[Summary of the Invention] The food packing material concerning this invention carries out melting kneading of the (A) polyethylene terephthalate and the (B) aliphatic polyester at a rate from which the

above (B) serves as the 10 - 100 weight section to the 100 weight sections (aforementioned [A]), carries out the ester exchange reaction of a part or all of the above (A) and (B), is obtained, and is characterized by the bird clapper from the polyester resin constituent whose bending elastic modulus is 1200 or less MPas.

[0007] The polyethylene terephthalate obtained from the aromatic dicarboxylic acid containing a terephthalic acid or its ester derivative and the diol containing ethylene glycol as the aforementioned (A) polyethylene terephthalate is mentioned.

[0008] As the aliphatic (aforementioned B) polyester, it is the aliphatic dicarboxylic acid of the carbon atomic numbers 4-12. It is obtained from the aliphatic glycol of the carbon atomic numbers 2-13, the polyester which has number average molecular weight in the range of 2,500-30,000 is mentioned, and the polyester obtained from the polyester and the adipic acid (iii) which are obtained from the polyester and the (ii) adipic acid which are obtained from the (i) sebacic acid and a propylene glycol, and a propylene glycol, and ethylene glycol is mentioned preferably.

[0009] The tray which consists of the metal can which coated the wall with the layered product for food packing and the aforementioned flexibility polyester constituent which consist of a layer which consists of the sheet which consists of the aforementioned flexibility polyester constituent and a film, and the aforementioned flexibility polyester constituent, and base-material layers, such as a metallic foil and paper, and a paper pack, and the aforementioned flexibility polyester constituent and its lid, a cup, its lid, lid, etc. are in the food packing material concerning this invention.

[0010]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the food packing material concerning this invention is explained concretely. The food packing material concerning this invention consists of a flexibility polyester constituent obtained by carrying out melting kneading of the (A) polyethylene terephthalate and the (B) aliphatic polyester. First, each [these] component is explained.

[0011] (A) The (A) polyethylene terephthalate used by the polyethylene-terephthalate this invention is obtained from the aromatic dicarboxylic acid containing a terephthalic acid or its ester derivatives (for example, low-grade alkyl ester, phenyl ester, etc.), and the diol containing ethylene glycol or its ester derivative.

[0012] (A) The polyethylene terephthalate may contain the composition unit drawn if needed from the aromatic dicarboxylic acid or its ester derivative other than a terephthalic acid at a rate not more than 15 mol % (all the composition units drawn from an aromatic dicarboxylic acid are made into 100-mol %). Specifically, these ester derivatives, such as an isophthalic acid, a phthalic acid, a naphthalene dicarboxylic acid, a diphenyl dicarboxylic acid, and difenoxycarboxylic acid, are mentioned as the aromatic dicarboxylic acid or its ester derivative other than a terephthalic acid.

[0013] Moreover, the (A) polyethylene terephthalate may contain the composition unit drawn from the diol or its ester derivative other than ethylene glycol if needed at a rate not more than 15 mol % (all the composition units drawn from a diol are made into 100-mol %). Specifically, it is as the diol or its ester derivative other than ethylene glycol. These ester derivatives, such as aromatic diols, such as alicycle group glycols, such as aliphatic glycols, such as a diethylene glycol, a triethylene glycol, a tetraethylene glycol, a trimethylene glycol (propylene glycol), butanediol, pentanediol, neopentyl glycol, a hexamethylene glycol, a dodeca methylene glycol, and a polyethylene glycol, and cyclohexane dimethanol, bisphenols, and hydroquinone, are mentioned.

[0014] Furthermore, the (A) polyethylene terephthalate may include the composition unit guided from multifunctional compounds, such as a trimesic acid, pyromellitic acid, trimethylolethane, a trimethylol propane, trimethylolmethane, and a pentaerythritol, if needed in small quantity, for example, the amount not more than 2 mol % (the sum total of the composition unit drawn from an aromatic dicarboxylic acid and the composition unit drawn from a diol is made into 100-mol %).

[0015] Such a (A) polyethylene terephthalate is a line on parenchyma, and this is checked when this polyethylene terephthalate dissolves in o-chlorophenol.

[0016] (A) As for a polyethylene terephthalate, it is desirable for 0.3 - 1.5 dl/g (IV) of intrinsic viscosity measured at 25 degrees C in the 1:1 (weight ratio) mixed solvents of a phenol and tetrachloroethane to

be usually in the range of 0.5 - 1.2 dl/g preferably.

[0017] The (A) polyethylene terephthalate used by this invention is conventionally manufactured by the well-known manufacture method from the above aromatic dicarboxylic acids and diols. Although the "raw material polyethylene terephthalate" usually marketed by the shape of a pellet is used as such a (A) polyethylene terephthalate in this invention, a "recovery polyethylene terephthalate" may be used if needed. Moreover, you may mix and use a "raw material polyethylene terephthalate" and a "recovery polyethylene terephthalate" at an arbitrary rate.

[0018] In addition, in this specification, a "raw material polyethylene terephthalate" means a polyethylene terephthalate without the history which was made to pass a making machine in the state of heating melting usually manufactured by the shape of a pellet from the dicarboxylic acid and the diol, and was fabricated by Plastic solids, such as a bottle and preforming. Moreover, a "recovery polyethylene terephthalate" means the polyethylene terephthalate which pelletized the polyethylene terephthalate which passed the making machine for such a raw material polyethylene terephthalate in the state of heating melting once [at least] or more, and was obtained. Heating fusion of the pellet (chip) with which the processing "which passes a making machine in the state of heating melting" consists a raw material polyethylene terephthalate of a raw material polyethylene terephthalate is carried out, and it is carried out by fabricating in request configurations, such as preforming and a bottle.

[0019] (B) (B) aliphatic polyester used by the aliphatic polyester this invention is polyester which does not contain a ring in a principal chain, for example, is obtained from the aliphatic dicarboxylic acid of the carbon atomic numbers 4-12 or its ester derivative, and the alicycle group glycol or its ester derivative of the aliphatic glycol of the carbon atomic numbers 2-13 or its ester derivative, and/or the carbon atomic numbers 4-13.

[0020] As the aliphatic dicarboxylic acid and its ester derivative of the carbon atomic numbers 4-12, these ester derivatives, such as a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, and the Deccan dicarboxylic acid, are mentioned, for example. (B) Aliphatic polyester may contain the composition unit drawn if needed from an alicycle group dicarboxylic acid or its ester derivatives, such as a cyclohexane dicarboxylic acid, at a rate not more than 15 mol % (all the composition units drawn from a dicarboxylic acid are made into 100-mol %).

[0021] As an aliphatic glycol of the carbon atomic numbers 2-13, ethylene glycol, a propylene glycol, a trimethylene glycol, 1, 2-propanediol, a tetramethylene glycol, neopentyl glycol, a pentamethylene glycol, a hexamethylene glycol, a deca methylene glycol, etc. are mentioned, for example, and cyclohexane diol, cyclohexane dimethylol, 2, and 2-screw (4-hydroxy cyclohexyl) methane etc. is mentioned as an alicycle group glycol of the carbon atomic numbers 4-13.

[0022] As (B) aliphatic polyester used by this invention For example, a polyethylene horse mackerel peat, polyethylene sebacate, polytetramethylene dodeca NETO, Aliphatic dicarboxylic acids beyond **2 sort, such as polytetramethylene azelate, polyhexamethylene azelate, and a Polly epsilon-caprolactone, The aliphatic KOPORI ester and the **1 sort aliphatic dicarboxylic acid which are obtained from one sort of glycols chosen from an aliphatic glycol and an alicycle group glycol, The aliphatic KOPORI ester and the aliphatic dicarboxylic acid beyond **2 sort which are obtained from two or more sorts of glycols chosen from an aliphatic glycol and an alicycle group glycol, The aliphatic KOPORI ester obtained from two or more sorts of glycols chosen from an aliphatic glycol and an alicycle group glycol is mentioned.

[0023] As (B) aliphatic polyester used by this invention The aliphatic polyester obtained from at least one sort of aliphatic dicarboxylic acids chosen from an adipic acid and a sebacic acid and at least one sort of glycols chosen from ethylene glycol, a propylene glycol, and a tetramethylene glycol is desirable, and the polyester obtained from the polyester and the adipic acid (iii) which are obtained from the polyester and the (ii) adipic acid which are especially obtained from the (i) sebacic acid and a propylene glycol, and a propylene glycol, and ethylene glycol is desirable.

[0024] (B) aliphatic polyester used by this invention is conventionally manufactured by the well-known manufacture method. (B) It is desirable 2,500-30,000, and for the number average molecular weight of aliphatic polyester to be in the range of 5,000-20,000 preferably. (B) When the molecular weight of

aliphatic polyester exceeds 30,000, the transparency of a flexibility polyester resin constituent may fall.

[0025] A flexibility polyester resin constituent flexibility polyester resin constituent can be manufactured when the above (B) carries out melting kneading of the aforementioned (A) polyethylene terephthalate and the aliphatic (aforementioned B) polyester to the 100 weight sections (aforementioned [A]) at the 10 - 100 weight section and a rate which serves as 10 - 40 weight section preferably. 250-300 degrees C of melting kneading temperature are usually 270-290 degrees C preferably.

[0026] Although it may use what well-known method, melting kneading is the polymerizer with a double Larsen type impeller which can be agitated under reduced pressure, and it can adopt the method of carrying out melting kneading using a method [of carrying out melting kneading], monopodium type, or two shafts type extruder etc., making the water which carries out a byproduction, alcohol, a glycol, etc. reduced pressure of 133.3Pa or less, and making it distill out of a system. If melting kneading is carried out using an extruder, a flexibility polyester resin constituent can be manufactured with more sufficient productivity.

[0027] (A) If melting kneading of a polyethylene terephthalate and the (B) aliphatic polyester is carried out, an ester exchange reaction will occur in a part or all of the aforementioned component, and the elasticity polyester resin constituent which was excellent in flexibility and volatility-proof for this reason will be obtained.

[0028] The flexibility polyester resin constituent concerning this invention has more preferably 50 - 1100 MPas of 1200 or less MPas of bending elastics modulus of the press sheet measured by method which is mentioned later in the range of 100-260MPa. (A) The constituent which has the above elastics modulus is not obtained only by carrying out melting kneading of a polyethylene terephthalate and the (B) aliphatic polyester, but when an ester exchange reaction occurs in a part or all of (A) and (B), the constituent which has the above elastics modulus is obtained.

[0029] It faces manufacturing a flexibility polyester resin constituent, and in case polyester is manufactured, you may use the catalyst usually used. As this catalyst, metals, such as a lithium, sodium, a potassium, caesium, magnesium, calcium, barium, strontium, zinc, aluminum, titanium, cobalt, germanium, tin, lead, antimony, cadmium, and manganese, and these organometallic compounds, organic acid chloride, a metal alkoxide, a metallic oxide, etc. are mentioned. As an especially desirable catalyst, they are a calcium acetate, dibutyl tin oxide, tetrabutyl titanate, diacid-ized germanium, and an antimony trioxide. These catalysts are one-sort independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0030] Moreover, various stabilizers, such as a HINDATO phenol system antioxidant and the Lynn system stabilizer, may be used for the improvement in heat stable at the time of melting kneading. As for the addition of these stabilizers, it is desirable that it is 0.05 - 5 % of the weight.

[0031] As a HINDATO phenol system antioxidant. ** [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], for example, a triethylene-glycol screw, 1, a 6-hexandiol-screw [3-(3, 5-dibutyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy benzyl) benzene, 3 5-t-butyl-4-hydroxy-benzyl force FONETO-diethyl ester, Tris -(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy benzyl)-Isocyanurate, 2, 6-G t-butyl-4-methyl phenol, 1 and 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-buthylphenyl) butane, An N and N'-hexamethylene screw (3 5-G t-butyl-4-hydroxy-hydronalium thinner MAMIDO), Octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, tetrakis [methylene (3, 5-G t-butyl-4-hydroxy hydro cinnamate)] methane, etc. are mentioned.

[0032] As the Lynn system stabilizer. **, for example, tris (nonylphenyl) phosphite, tri-iso-octyl phosphite, Tri-isodecyl phosphite, triphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, Phenyl isodecyl phosphite, JISO octyl phenyl phosphite, Phosphite compounds and distearyl pentaerythritoldiphosphite, such as tris (2, 4-G t-buthylphenyl) phosphite, Pentaerythritol-G phosphite compounds, such as dioctyl pentaerythritol-G phosphite, diisodecyl pentaerythritol-G phosphite, and a screw (2, 4-G t-buthylphenyl) pentaerythritol, etc. are mentioned.

[0033] It is tasteless no odor, and since such a flexibility polyester resin constituent has little adsorption and transparency of a flavor component, its smell retaining property is good. Moreover, when it excels also in heat-sealing nature and flexibility and a coat is carried out to other base materials, it excels in

pinhole-proof nature and bending-proof nature with the good adhesive property.

[0034] As food packing material using the food packing material aforementioned flexibility polyester resin constituent, there are a film, a sheet, a tray and its lid, a cup and its lid, a bag in box, etc. Moreover, there are a paper pack, a metal can, etc. which carried out the coat of the retort pack which consists of the layered product (the film, sheet) and this layered product which consists of a layer which consists of a flexibility polyester resin constituent, and base-material layers, such as a metallic foil, paper, polyethylene, polypropylene, and nylon, as food packing material which consists of the aforementioned flexibility polyester resin constituent and other materials, and the flexibility polyester resin constituent to the wall. In addition, when food packing material is a layered product, the inside (side in contact with food) serves as a layer which consists of the aforementioned flexibility polyester resin constituent.

[0035] The thickness of the aforementioned film is usually 5-150 micrometers, and the thickness of a sheet is usually 150-300 micrometers. A film or a sheet can be fabricated by the well-known fabricating method, for example, can be fabricated by the fabricating methods, such as inflation molding, T die fabrication, and calender fabrication.

[0036] the amount of (B) aliphatic polyester at the time of this constituent preparing the flexibility polyester resin constituent which are coat layers, such as a paper pack and a metal can, -- the (A) polyethylene-terephthalate 100 weight section -- receiving -- usually -- 25 - 50 weight section -- 30 - 40 weight section comes out comparatively preferably, it is and the bending elastic modulus of this constituent is usually 200-100MPa preferably 260 to 50 MPa

[0037] the amount of (B) aliphatic polyester at the time of the flexibility polyester constituent which constitutes a layered product preparing this constituent -- the (A) polyethylene-terephthalate 100 weight section -- receiving -- usually -- 20 - 40 weight section -- it is 25 - 35 weight section preferably, and the bending elastic modulus of this constituent is usually 260-140MPa preferably 1100 to 100 MPa

[0038] a tray and its lid, and a cup -- and -- and the amount of (B) aliphatic polyester at the time of the flexibility polyester constituent which forms the lid etc. preparing this constituent -- the (A) polyethylene-terephthalate 100 weight section -- receiving -- usually -- 20 - 35 weight section -- it is 25 - 30 weight section preferably, and the bending elastic modulus of this constituent is usually 260-200MPa preferably 1100 to 140 MPa

[0039] Since the food packing material concerning this invention does not have a fear of spoiling the flavor of food, without a PURASSU tic smell arising from a heat glue line when heat sealing and sealing opening, it is suitable as objects for packing, such as juice, coffee, water, and alcohol. Moreover, since the packing material fabricated since the aforementioned flexibility polyester resin constituent did not contain chlorine fundamentally does not generate a hydrogen chloride at the time of incineration processing, it does not start an environmental pollution problem.

[0040]

[Effect of the Invention] The food packing material concerning this invention is excellent in flexibility, heat-sealing nature, and the smell retaining property. Moreover, since the polyester resin constituent which forms the food packing material of this invention does not contain chlorine, it does not generate a hydrogen chloride at the time of incineration processing.

[0041]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited to these examples.

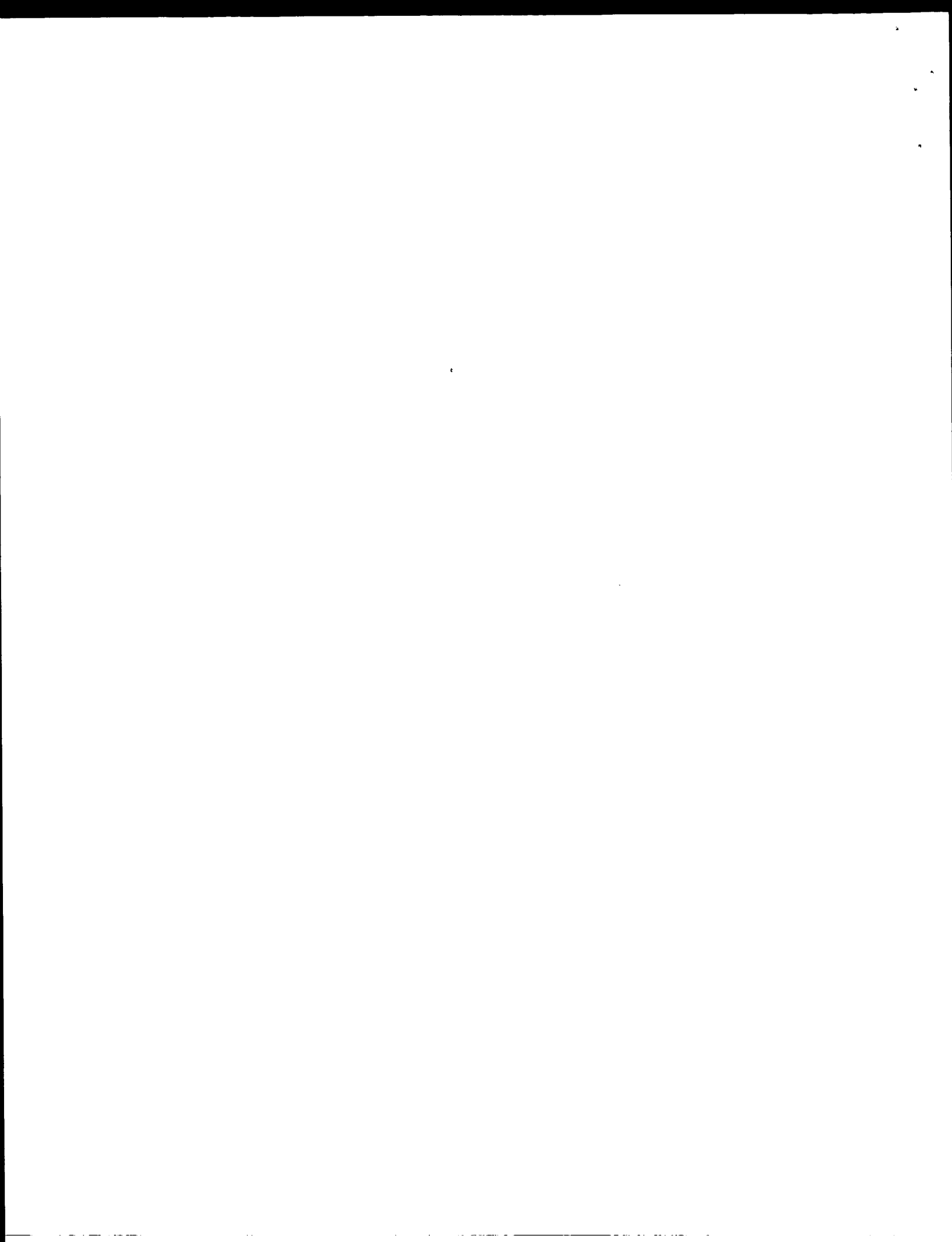
[0042] In this specification, measurement of various physical properties and production of a sheet are performed as follows.

(1) Intrinsic viscosity (IV)

The sample solution of 0.5 g/dl was adjusted using 1:1 (weight ratio) mixed solvent of a phenol and tetrachloroethane, and it computed from the solution viscosity measured at 25 degrees C.

(2) Melting point (Tm)

It asked using the differential heat scan type calorimeter (product made from SEIKO Electronic industry). Melting maintenance of the dry sample was carried out for 5 minutes at 270 degrees C under the nitrogen air current, and subsequently, using liquid nitrogen, at 100-degree-C temperature fall speed



for /, it cooled quickly to -150 degrees C, and held for 10 minutes. The temperature up of this sample was carried out to 280 degrees C by 10-degree-C programming rate for /, and the melting point was searched for.

(3) The quenching press sheet was produced by carrying out heating fusion by spacer configuration 100mmx100mmx1.5mm, and moving and carrying out pressing of the sample which the press sheet fabricating-method-dried to a 0-degree C press-forming machine immediately with a press-forming machine with a molding temperature of 280 degrees C. This press sheet was bent and measurement of an elastic modulus, tensile strength, and a fracture point pace of expansion was presented.

(4) The strip specimen with a width of face [of 1.27cm] and a length of 6.35cm cut and produced from the bending elastic-modulus test press sheet was performed the condition for 23 degrees C and crosshead speed 5mm/using the tension tester model 4501 made from Instron.

(5) It measured using the tensile strength and pace-of-expansion Instron digital control universal testing machine 4501 type at test piece configuration JIS-K No. 2 [7113 to], and 30mm a part for /and the room temperature of 23 degrees C of speeds of testing.

(6) Basing-on the gel-permeation-chromatography (GPC) analysis measured on condition that the number-average-molecular-weight following number average molecular weight (polystyrene conversion) was used.

[0043] Column :P Lgel 5microMIXD-C 7.5x300mm Two (polymer laboratory company make)

Mobile phase: Chloroform (the object for high performance chromatographies, product made from the Kanto chemistry)

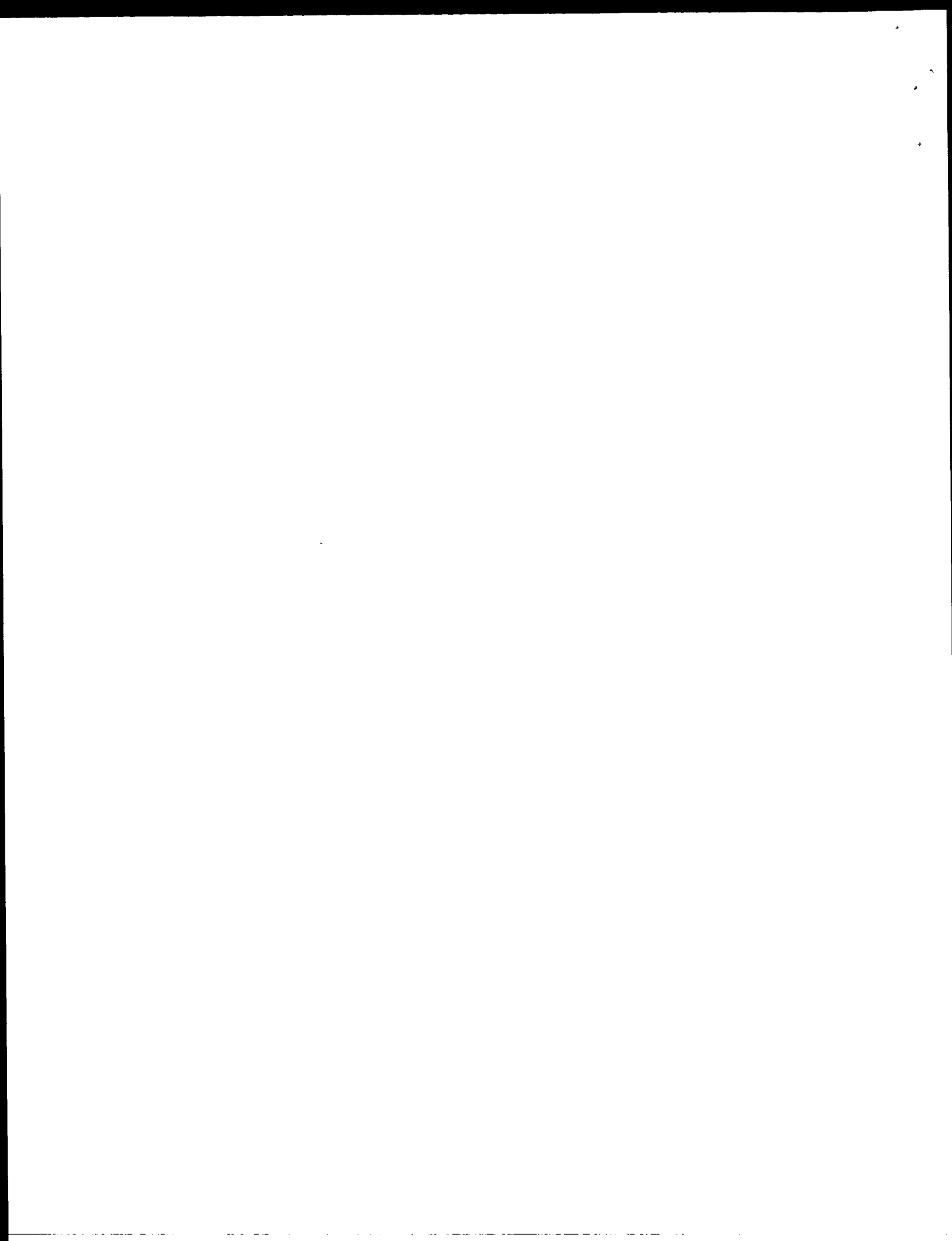
flow rate: -- 1.0 ml/min sample concentration: -- 0.5% chloroform solution and (7) transparency (Hayes value)

The Hayes value (rate of a beam-of-light scattered reflection of the white light) of the quenching press sheet obtained by carrying out heating fusion by spacer configuration 100mmx100mmx0.5mm, and moving and carrying out pressing of the dry sample to a 0-degree C press-forming machine immediately with a press-forming machine with a molding temperature of 280 degrees C was measured, and transparency was evaluated.

(8) The quenching press sheet was fabricated by carrying out heating fusion by spacer configuration 30mmx30mmx0.5mm, and moving and carrying out pressing of the sample which carried out d-limonene adsorption test dryness to a 0-degree C press-forming machine immediately with a making machine with a molding temperature of 280 degrees C. It flooded with the d-limonene 100% liquid which is an aroma component after measuring the weight of this press sheet, and it saved at the 23-degree C thermostatic chamber, and took out after the predetermined time, the front face was wiped with SARASHI cotton cloth, and the weight was measured promptly. d-limonene amount of adsorption from weight change of the press sheet before and behind being d-limonene immersed to a press sheet was computed, and it expressed with weight %.

(9) The quenching press sheet was fabricated by carrying out heating fusion in a 140mmx140mmx0.1mm spacer configuration with the molding temperature of 280 degrees C, and moving and carrying out pressing of the sample which carried out heat-sealing strength-test dryness to a 0-degree C press-forming machine immediately with a press-forming machine. After leaving this press sheet for one week in the interior of a room of the temperature of 23 degrees C, and 50% of relative humidity, it started to 20mm width of face, and inserted into two 50-micrometer elasticity aluminum, and it heat sealed with the bar sealer in the state where it faced across a it top with the 100-micrometer Teflon sheet from both sides further, and heat sealed the condition for welding-pressure 0.2MPa and 5 seconds at the temperature of 170 degrees C, 190 degrees C, and 220 degrees C. Subsequently, it started in the shape of a strip of paper so that the width of face of a heat-sealing portion might be set to 15mm, and it considered as T type peel strength test sample. Measurement of T type peel strength was measured the condition for 50mm [of distance between chucks], and 100mm/of speeds of testing under the indoor indoor environment of the temperature of 23 degrees C, and 50% of relative humidity.

[0044] In the example and the example of comparison, the following were used as a polyethylene terephthalate, aliphatic polyester, a plasticizer, etc.



(A-1) The polyethylene terephthalate whose intrinsic viscosity (IV) which it was obtained from a polyethylene-terephthalate terephthalic acid and ethylene glycol, and was measured at 25 degrees C among the 1:1 (weight ratio) mixed solvents of a phenol and tetrachloroethane is 0.79 dl/g.

[0045] (B-1) Having taught adipic-acid dimethyl 348.0g, propylene-glycol 365.0g, and 0.245g (it being 0.05-mol % to an acid) of manganese acetate to 1000ml 4 mouth KORUBEN to which the cooling pipe for removing the distillate by the aliphatic polyester reaction was attached, and stirring under a nitrogen air current, the temperature up was carried out over 8 hours to 220 degrees C, the esterification reaction was performed, and the esterification reactant of 97% of conversion was obtained. Obtained 500g [of esterification reactants], and acetic-acid antimony 0.240g (receive an acid.) The number average molecular weight obtained by holding for 4 hours and carrying out condensation polymerization, distilling off the propylene glycol which carries out a temperature up to 235 degrees C over 3.5 hours, stirring by rotational frequency 4.2s-1 under reduced pressure, and carries out a byproduction under reduced pressure of 133.3Pa while holding 235 more degrees C after it put 0.042-mol % and IRUGA NOx 1010TM(product made from Ciba-Geigy)2.5g into curing units with double Larsen type stirring wings and it carried out the nitrogen purge is aliphatic polyester of 5,030.

[0046] (B-2) Adipic-acid dimethyl 450.0g, ethylene glycol 384.8g, and 0.317g (it is 0.05-mol % to an acid) of manganese acetate were taught to 1000ml 4 mouth KORUBEN to which the cooling pipe for removing the distillate by the aliphatic polyester reaction was attached, under the nitrogen air current, stirring, the temperature up was carried out over 8 hours to 220 degrees C, the esterification reaction was performed, and the esterification reactant of 95.4% of conversion was obtained. Obtained 550g [of esterification reactants], and diacid-ized germanium 0.052g (receive an acid.) The number average molecular weight obtained by holding for 4 hours and carrying out condensation polymerization, distilling off the ethylene glycol which carries out a temperature up to 235 degrees C over 3.5 hours, stirring by rotational frequency 4.2s-1 under reduced pressure, and carries out a byproduction under reduced pressure of 133.3Pa while holding 235 more degrees C after it put 0.021-mol % and IRUGA NOx 1010TM(product made from Ciba-Geigy)2.75g into curing units with double Larsen type stirring wings and it carried out the nitrogen purge is aliphatic polyester of 5,570.

[0047] Poly sizer Aliphatic polyester whose P-202TM (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) number average molecular weight is 18,600 and which is obtained from a sebacic acid and a propylene glycol.

[0048] The polyester plasticizer of the adipic-acid system whose poly sizer W-4000TM (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) viscosity is 15,000 - 30,000 mPa-s.

[0049]

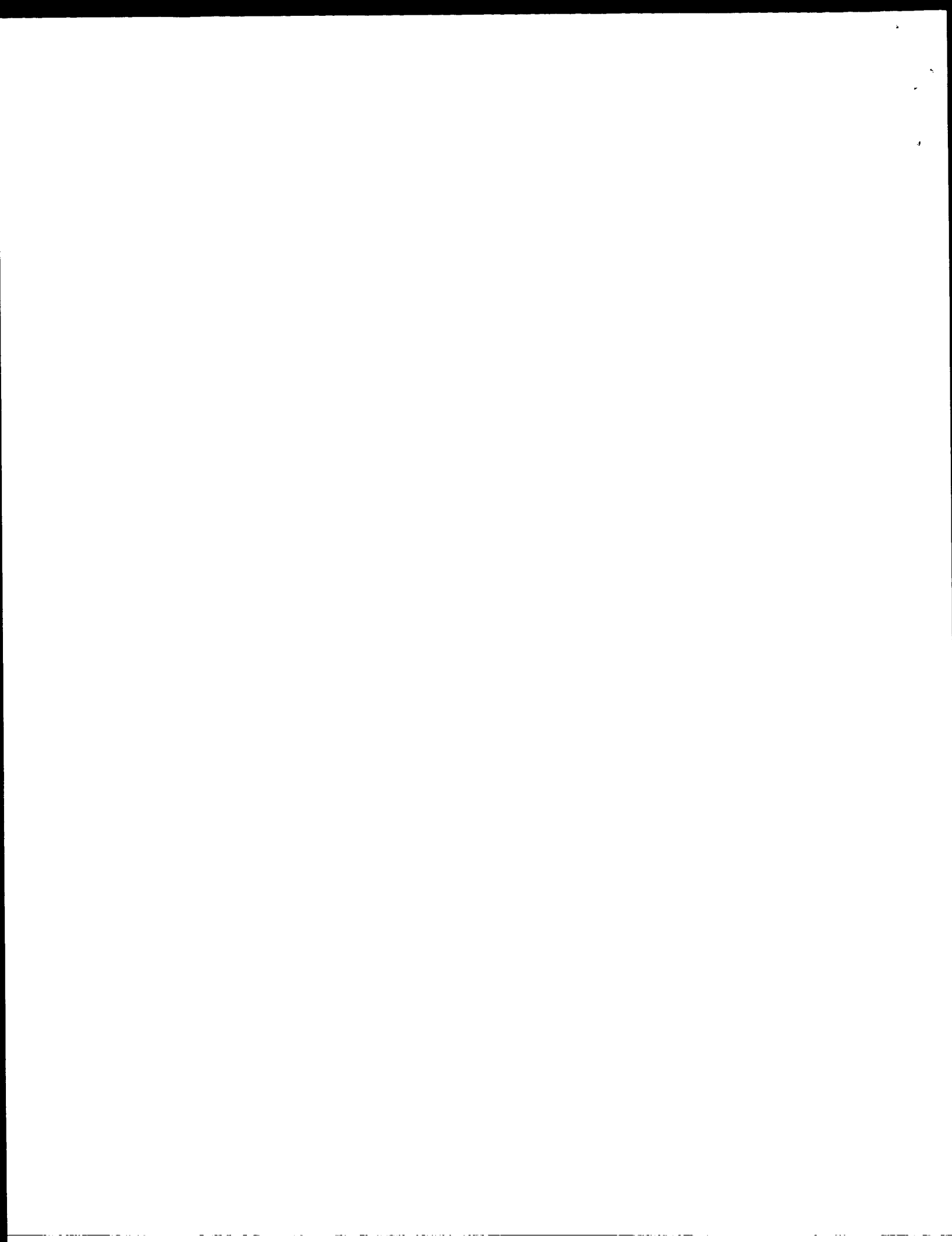
[Example 1] (A-1) Polyethylene-terephthalate 268g, poly sizer After it put 0.043g into 500ml curing units with double Larsen type stirring wings and it carried out the nitrogen purge, the temperature up of P-202TM132g, IRUGA NOx 1010TM(product made from Ciba-Geigy) 2.0g, and the diacid-ized germanium was carried out to 180 degrees C, and they were held under 13.3Pa reduced pressure for 3 hours. Subsequently, the temperature up was carried out over 1 hour to 280 degrees C, and the ester exchange reaction was performed under reduced pressure of 39.9Pa, stirring by rotational frequency 4.2s-1 for 2 hours. The intrinsic viscosity (IV) of the obtained polyester resin constituent was 0.56 dl/g.

[0050] Next, 0.5mm sheet in thickness was fabricated by the press sheet fabricating method which described this polyester resin constituent above after dryness enough. Bending elastics modulus were 56MPa(s) and the obtained sheet was a sheet which is rich in flexibility by the pliant feel and which became cloudy a little. The result which measured various physical properties about this sheet is shown in Tables 1-3.

[0051]

[Example 2] (A-1) They are 300g and the poly sizer about the amount of a polyethylene terephthalate. The ester exchange reaction as well as an example 1 was performed except having set the amount of P-202TM to 100g. The intrinsic viscosity (IV) of the obtained polyester resin constituent was 0.53 dl/g.

[0052] Next, 0.5mm sheet in thickness was fabricated by the press sheet fabricating method which described this polyester resin constituent above after dryness enough. Bending elastics modulus were 161MPa(s) and the obtained sheet was a sheet which is rich in transparent flexibility. Various physical



properties were measured about this sheet. A result is shown in Tables 1-3.

[0053]

[Example 3] (A-1) After it put polyethylene-terephthalate 268g, aliphatic (B-1) polyester 132g, IRUGA NOx 1010TM(product made from Ciba-Geigy) 2.0g, and diacid-ized germanium 0.043g into 500ml curing units with double Larsen type stirring wings and it carried out the nitrogen purge, the temperature up was carried out to 180 degrees C, and it held under 1.3Pa reduced pressure for 3 hours. Subsequently, the temperature up was carried out over 1 hour to 280 degrees C, and the ester exchange reaction was performed under 13.3Pa reduced pressure, stirring by rotational frequency 4.2s⁻¹ for 2 hours. The intrinsic viscosity (IV) of the obtained polyester resin constituent was 0.58 dl/g.

[0054] Next, 0.5mm sheet in thickness was fabricated by the press sheet fabricating method which described this polyester resin constituent above after dryness enough. Bending elastics modulus were 61MPa(s), and the obtained sheet was a pliant feel, and was a sheet which is rich in transparent flexibility. Various physical properties were measured about this sheet. A result is shown in Tables 1-3.

[0055]

[Example 4] Poly sizer It replaced with P-202TM and the ester exchange reaction as well as an example 1 was performed except having used aliphatic (B-2) polyester. The intrinsic viscosity (IV) of the obtained polyester resin constituent was 0.57 dl/g.

[0056] Next, 0.5mm sheet in thickness was fabricated by the press sheet fabricating method which described this polyester resin constituent above after dryness enough. Bending elastics modulus were 68MPa(s) and it was a pliant feel, and the obtained sheet was transparent and was what is rich in flexibility. The result which measured various physical properties about this sheet is shown in Tables 1-3.

[0057]

[The example 1 of comparison] (A-1) The sheet with a thickness of 0.5mm was fabricated by the press sheet fabricating method which described the polyethylene terephthalate above after dryness enough. Various physical properties were measured about the obtained sheet. A result is shown in Table 1.

[0058]

[The example 2 of comparison] Poly sizer It replaced with P-202TM and the ester exchange reaction as well as an example 1 was performed except having used poly sizer W-4000TM. The intrinsic viscosity (IV) of the obtained polyester resin constituent was 0.36 dl/g. The press sheet moldings of this polyester resin constituent was very weak, and production of a test piece of it was not completed. A crystal melting temperature is shown in Table 1.

[0059]

[The example 3 of comparison] (A-1) Up to [after putting in and carrying out the nitrogen purge of polyethylene-terephthalate 268g, 132g / of dioctyl phthalates / (product / made from Wako Pure Chem Industry /, the 1st class of reagent), and IRUGA NOx 1010TM(product made from Ciba-Geigy) 2.0g, and the diacid-ized germanium 0.043g to 500ml curing units with double Larsen type stirring wings] 280 degrees C. The temperature up was carried out over 1 hour, and it stirred by rotational frequency 4.2s⁻¹ for 2 hours, and subsequently the ester exchange reaction was performed, holding by 39.9Pa for 1 hour. The intrinsic viscosity (IV) of the obtained polyester resin constituent was 0.32 dl/g. The press sheet moldings of this polyester resin constituent was very weak, and production of a test piece of it was not completed. A crystal melting temperature is shown in Table 1.

[0060]

[The example 4 of comparison] Using the low density polyethylene 0.923g/cm of whose 3 and endothermic peak temperature are 110 degrees C, MFR fabricated the quenching press sheet of a 30mmx30mmx0.5mm configuration with the molding temperature of 160 degrees C, and density evaluated the adsorption examination of d-limonene after measuring a weight for 3.7g / 10 minutes. A result is shown in Table 2. Moreover, the quenching press sheet of a 140mmx140mmx0.1mm configuration was fabricated with the molding temperature of 180 degrees C, and heat-sealing intensity was evaluated. A result is described in Table 3.

[0061]

[The example 5 of comparison] 0.5mm sheet in thickness was fabricated by the press sheet fabricating method which described above enough the block copolymer [Hytrel 5526TM, the Toray Industries E. I. du Pont de Nemours & Co. make, and intrinsic-viscosity (IV):1.433 dl/g] of a polybutylene terephthalate and a polyether after dryness. Bending elastic modulus were 147MPa(s) and the obtained sheet was a flexible opaque sheet. The result which measured various physical properties about the above-mentioned copolymer and the sheet is shown in Table 1 and Table 3.

[0062]

[Table 1]

表 1

	固有粘度 I V (dl/g)	結晶融解 温度 (°C)	透明性 ヘイズ (%)	引張破断 強度 (MPa)	引張破断 伸び (%)	曲げ弾性 率 (MPa)
比較例 1	0.79	254	11	50	426	2468
実施例 1	0.56	231	56	16	656	56
実施例 2	0.53	211	23	27	731	161
実施例 3	0.58	168	13	22	932	61
実施例 4	0.57	179	18	21	883	68
比較例 2	0.36	250	—	—	—	—
比較例 3	0.32	251	—	—	—	—
比較例 5	1.43	211	不透明	32	995	147

[0063]

[Table 2]

表 2

	d-リモネン吸着量 (重量%)		
	1 日後	7 日後	1 4 日後
実施例 1	2.09	4.31	4.61
実施例 2	1.72	2.11	3.11
実施例 3	1.71	2.51	2.65
実施例 4	1.21	1.41	1.65
比較例 4	13.31	13.46	13.50

[0064]

[Table 3]

表 3

	ヒートシール強度 (N/15mm)		
	170°C*1	190°C*1	220°C*1
実施例 1	2.10	2.54	5.43
実施例 2	3.22	3.95	7.55
実施例 3	7.15	8.91	11.25
実施例 4	30.41	31.88	31.39
比較例 4	0.10	0.29	0.39
比較例 5	接着せず	1.96	4.91

*1: ヒートシール温度

[Translation done.]

